

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

09-255759

(43)Date of publication of application : 30.09.1997

(51)Int.Cl.

C08G 59/14
C08L 63/00
C09D 5/24
C09J 9/02
C09J 11/04
H01B 1/22

(21)Application number : 08-100608

(71)Applicant : SHOEI CHEM IND CO

(22)Date of filing : 19.03.1996

(72)Inventor : ASADA EIICHI
NAKAMURA TERUO

(54) CONDUCTIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the oxidation of a conductive powder to thereby provide a conductive compsn. retaining high conductivity for a long term by using an epoxy resin having antioxidant action as the binder.

SOLUTION: This compsn. comprises a binder resin, a conductive powder, and if necessary a solvent. The binder resin is an epoxy resin of which epoxy groups have been partially subjected to addition reaction with at least one compd. selected from among a sulfonamide, a sulfonylcarboxamide, and their derivs.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3185659

[Date of registration]

11.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 5 5 7 5 9

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 9 月 30 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G	59/14	N H B	C 0 8 G	59/14 N H B
C 0 8 L	63/00	N K U	C 0 8 L	63/00 N K U
C 0 9 D	5/24	P Q W	C 0 9 D	5/24 P Q W
C 0 9 J	9/02		C 0 9 J	9/02
	11/04	J A R		11/04 J A R
審査請求 未請求 請求項の数 6			書面	(全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 8 - 100608

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 3 月 19 日

(71) 出願人 000186762

昭栄化学工業株式会社
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 浅田 榮一

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 昭栄化学工業株式会社内

(72) 発明者 中村 輝生

東京都青梅市末広町 2 丁目 9 番地 3 昭栄化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 秀夫

(54) 【発明の名称】 導電性組成物

(57) 【要約】

【課題】 酸化防止作用のあるエポキシ樹脂をバインダとして用いることにより、導電性粉末の酸かを防止し、長期間にわたって高い導電性を維持することができる、導電性組成物を提供する。

【解決手段】 バインダ樹脂と、導電性粉末と、必要に応じて溶剤とからなる導電性組成物であって、バインダ樹脂がエポキシ基の一部にスルホンアミド、スルホンカルボン酸イミド及びこれ等の誘導体から選んだ 1 または 2 以上の化合物を付加させたエポキシ樹脂を含有することを特徴とする導電性組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バインダ樹脂と、導電性粉末と、必要に応じて溶剤とからなる導電性組成物であって、バインダ樹脂がエポキシ基の一部にスルホンアミド、スルホニルカルボン酸イミド及びこれ等の誘導体から選んだ 1 または 2 以上の化合物を付加させたエポキシ樹脂を含有することを特徴とする導電性組成物。

【請求項 2】 スルホンアミド、スルホニルカルボン酸イミドの誘導体がカルボン酸誘導体、アミン誘導体、アルコール誘導体またはエーテル誘導体である、請求項 1 に記載された導電性組成物。

【請求項 3】 スルホンアミド、スルホニルカルボン酸イミド及びこれ等の誘導体の付加量がエポキシ当量の 0.1～50%である、請求項 1 または 2 に記載された導電性組成物。

【請求項 4】 バインダ樹脂を導電性粉末 100 重量部に対して 1～60 重量部配合した、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載された導電性組成物。

【請求項 5】 導電性粉末が銅、ニッケル、鉄、コバルトの金属粉末、これらの金属を含む合金粉末、及びこれらの金属又は合金で被覆された粉末から選ばれる 1 種又は 2 種以上である、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載された導電性組成物。

【請求項 6】 導電性粉末がさらに銀、パラジウム、金、等の貴金属を添加した粉末である、請求項 5 に記載された導電性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント回路基板の導体回路形成用塗料や電磁波シールド用塗料、導電性接着剤として利用される導電性組成物に関するものである。特に回路基板上にスクリーン印刷等の方法で塗布し、乾燥又は加熱硬化することにより、導電性及び接着性の優れた導電性塗膜を形成できる導電性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】導電性組成物は、導電性粉末を熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる樹脂バインダの溶液に分散させたものである。導電性粉末としては従来から銀粉末が広く使用されてきたが、近年これに代わる材料として、安価で導電性が優れマイグレーションを起こさない、銅粉末やニッケル粉末などの卑金属粉末が注目されている。しかし卑金属粉末、特に銅粉末は酸化され易い欠点があり、貯蔵中や硬化させた後にも酸化して導電性を失うので、長期間高い導電性を維持することが困難である。特に接着性、硬化性、耐熱性が優れており、銀系の組成物においてバインダ樹脂として普通に用いられているエポキシ樹脂は、卑金属フィラーの酸化を促進する傾向があるため、単独では卑金属粉末を用いた導電性組成物のバインダ樹脂として使用できない。一方フェノー

ル樹脂、メラミン樹脂等の酸化防止作用を有する樹脂バインダは、特にプリント回路基板の銅箔に対する接着性が不十分である。そこで、接着機能を持たせる目的でエポキシ樹脂を 10%程度配合する試みもあるが、導電性の低下は避けられない。

【0003】酸化防止剤を添加することによって導電性の低下を防止する方法も、種々試みられている。例えば、特公平 1-35025 等にはハイドロキノン、カテコール、ピロガロールなどのヒドロキシベンゼン類を配合して銅粉末表面の酸化を防止することが記載されている。又、特公平 2-48183 等にはトリエタノールアミン、エチレンジアミン等の脂肪族アミン類を添加することが記載されている。しかしヒドロキシベンゼン系の化合物は効果が小さく、単独では銅の酸化防止には不十分であり、実際にはアミン類と併用することが多い。又、脂肪族アミン類は酸化防止効果は大きい、エポキシ樹脂との反応性が高い欠点があり、塗料が著しく増粘したり硬化変質したりする。本発明者らは、先にスルホンアミド類が顕著な酸化防止作用を有しており、エポキシ樹脂系の組成物にも配合し得ることを見出し、特許出願を行ったが（特願平 5-345719）、更に研究を重ね、本発明を完成するに至った。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、塗料適性、印刷性を損なうことなく効果的に導電性粉末の酸化を防止し、このことによって、基板、特に銅箔に対する密着性を向上させるためにバインダとしてエポキシ樹脂を用いても、導電性が低下せず、長期に亘って導電性の優れた導電性塗膜を形成し得る導電性組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、エポキシ樹脂にスルホンアミド類やスルホニルカルボン酸イミド類を付加させることにより、エポキシ樹脂自身に酸化防止作用を持たせたものである。本発明は、

「1. バインダ樹脂と、導電性粉末と、必要に応じて溶剤とからなる導電性組成物であって、バインダ樹脂がエポキシ基の一部にスルホンアミド、スルホニルカルボン酸イミド及びこれ等の誘導体から選んだ 1 または 2 以上の化合物を付加させたエポキシ樹脂を含有することを特徴とする導電性組成物。

2. スルホンアミド、スルホニルカルボン酸イミドの誘導体がカルボン酸誘導体、アミン誘導体、アルコール誘導体またはエーテル誘導体である、1 項に記載された導電性組成物。

3. スルホンアミド、スルホニルカルボン酸イミド及びこれ等の誘導体の付加量がエポキシ当量の 0.1～50%である、1 項または 2 項に記載された導電性組成物。

4. バインダ樹脂を導電性粉末 100 重量部に対して 1

～60重量部配合した、1項ないし3項のいずれか1項に記載された導電性組成物。

5. 導電性粉末が銅、ニッケル、鉄、コバルトの金属粉末、これらの金属を含む合金粉末、及びこれらの金属又は合金で被覆された粉末から選ばれる1種又は2種以上である、1項ないし4項のいずれか1項に記載された導電性組成物。

6. 導電性粉末がさらに銀、パラジウム、金、等の貴金属を添加した粉末である、5項に記載された導電性組成物。」に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】スルホンアミドとしては、ブチルスルホンアミド、ヘキシルスルホンアミド、オクチルスルホンアミド、ドデシルスルホンアミド、ヘキサデシルスルホンアミド、オレイルスルホンアミド、リノレイルスルホンアミド、ミリストレイルスルホンアミドや弗素置換アルキルスルホンアミドなどの脂肪族スルホンアミドや、ベンゼンスルホンアミド、アルキルベンゼンスルホンアミド、ナフタレンスルホンアミド、トルエンスルホンアミド、ベンジルスルホンアミド、ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、アミノベンゼンスルホンアミド、安息香酸スルホンアミド、ベンゼンジスルホンジアミド、ナフタレンジスルホンジアミドなどの芳香族スルホンアミド、これらのN-アルキル置換体などが挙げられる。

【0007】スルホニルカルボン酸イミドは、通常のイミドのアシル基の一方がスルホニル基で置換えられた構造のイミドであり、o-スルホベンズイミドなどがあげられる。スルホンアミド及びスルホニルカルボン酸イミドの誘導体としては、例えばアミノ基又はイミノ基のHがカルボン酸、アミン、アルコール又はポリアルキレングリコール等のエーテルで置換されたN誘導体を使用される。これらのスルホンアミド類、スルホニルカルボン酸イミド類は2種以上を併用して付加させてもよい。

【0008】エポキシ樹脂に付加させるスルホンアミド類、スルホニルカルボン酸イミド類の量は、エポキシ当量の0.1～50%が適当である。0.1%より少ないと酸化防止効果が弱く、50%を越えるとエポキシ樹脂の接着性、硬化性が損われ、バインダとして機能しなくなる。これらの化合物をエポキシ樹脂に付加させる方法は特に限定されない。例えば樹脂に適当量のスルホンアミド類やスルホニルカルボン酸イミド類を混合、攪拌するか、又は混合した後加熱処理することによって反応を行わせる。

【0009】エポキシ樹脂は、通常使用されるものでよく、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型

エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0010】バインダ樹脂には、本発明のエポキシ樹脂の他に、必要に応じて種々の熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂を併用することができる。併用する樹脂としては、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、セルロース誘導体や他のエポキシ樹脂などが挙げられる。バインダ樹脂の配合割合は、導電性粉末100重量部に対して1～60重量部程度が望ましい。1重量部より少ないと印刷性が損われ、又接着性が低下すると共に抵抗値も大きくなる。60重量部を越えると抵抗値が増大する。

【0011】導電性粉末としては、銅、ニッケル、鉄、コバルトなどの卑金属粉末や、銀、パラジウム、金などの貴金属粉末の1種又は2種以上が使用される。又これらの金属を含む合金粉末、例えば銀-銅合金、銀-パラジウム-銅合金、洋白、リン青銅、真鍮、半田0の粉末や、これらの金属又は合金で被覆された粉末を用いてもよい。これらの導電性粉末は、従来法により種々の脂肪酸類やカップリング剤などで表面処理して用いることもできる。

【0012】組成物には更に、塗布適性等を調節するために通常使用される溶剤を必要に応じて配合することができる。この他、従来から導電性組成物に通常配合されている他の添加剤、例えば界面活性剤、消泡剤、可塑剤、撪変剤、分散剤などを適宜添加することもできる。

【0013】

【実施例】

実施例1

100gの油化シェルエポキシ(株)ビスフェノールF型エポキシ樹脂エピコート807に、0.5gのオクチルベンゼンスルホンアミドを加え、80℃で1時間加熱処理して、エポキシ基の一部にオクチルベンゼンスルホンアミドが付加したエポキシ樹脂Aを得た。このエポキシ樹脂Aを表1に示される各成分を混合し、3本ロールミルで混練して導電性組成物を製造した。なお配合量は全て重量部である。得られた組成物を銅箔/ガラスエポキシ樹脂基板上に10mm×10mmの正方形パターンに塗布し、160℃の温度で30分間硬化処理を行った。硬化塗膜の比抵抗値を表1に併せて示す。

【0014】実施例2、実施例3

成分を表1に示すようにした以外は実施例1と同様にして導電性組成物を得た。導電性組成物を実施例1と同様にして基板上に塗布硬化させ、硬化塗膜の比抵抗値を表1に示す。

【0015】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
電解銅粉末	100	100	100
フェノール樹脂	12	14	16
メラミン樹脂	7.5	8.8	10
エポキシ樹脂A	8	6	4
ラウリン酸	1	1	1
界面活性剤	0.5	0.5	0.5
エチルカルビトール	10	10	10
比抵抗 ($\times 10^{-5} \Omega \text{cm}$)	41	19.6	10

【0016】実施例 4

エポキシ樹脂に付加させるオクチルベンゼンスルホンアミドを10gとする以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂の一部にオクチルベンゼンスルホンアミドが付加したエポキシ樹脂Bを得た。このエポキシ樹脂Bを用い、下記の各成分を混合し、3本ロールミルで混練して導電性組成物を製造した。

電解銅粉末	100	重量部
フェノール樹脂	27	重量部
エポキシ樹脂B	1.8	重量部
ラウリン酸	1	重量部
エチルカルビトール	10	重量部

得られた組成物を実施例1と同様にしてそれぞれ銅箔／ガラスエポキシ樹脂基板上に塗布、硬化させたところ、硬化塗膜の比抵抗値は $33 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ であった。

【0017】実施例 5

オクチルベンゼンスルホンアミドに代えてオースルホベンズイミド0.5gをエポキシ樹脂に付加させる以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂の一部にオースルホベンズイミドが付加したエポキシ樹脂Cを得た。このエポキシ樹脂Cをエポキシ樹脂Aに代えて用いる以外は*

*実施例2と同様にして、導電性組成物を製造した。同様に基板上に塗布して硬化処理を行い、硬化塗膜の比抵抗を測定したところ $20 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ であった。

【0018】比較例 1

エポキシ樹脂Aに代えて、オクチルベンゼンスルホンアミドを付加させないエポキシ樹脂エピコート807を使用する以外は実施例1と同様にして、導電性組成物を得た。同様に基板上に塗布して硬化処理を行った。硬化塗膜の比抵抗を測定したところ、全く導通を示さなかった。

【0019】

【発明の効果】本発明で用いるエポキシ樹脂は、それ自身が酸化防止作用を有するので、印刷性等を損なうことなく、導電性粉末の酸化が効果的に防止される。従って導電性組成物の貯蔵中や硬化後にも導電性粉末が酸化することがなく、初期導電性が優れ、かつ長期にわたって高い導電性を維持することができる。又、これによりバインダとしてエポキシ樹脂を使用することが可能になるため、基板や銅箔に対する密着強度が大きい導電性塗膜を形成することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H 0 1 B 1/22

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 B 1/22

技術表示箇所

C